

IMPACT-RESISTANT RESIN COMPOSITION

Patent number: JP6049313
Publication date: 1994-02-22
Inventor: YAMAMOTO NAOKI; others: 03
Applicant: MITSUBISHI RAYON CO LTD
Classification:
- **international:** C08L51/08; C08L51/06; C08L101/00
- **european:**
Application number: JP19920204932 19920731
Priority number(s):

[Report a data error here](#)

Abstract of JP6049313

PURPOSE: To obtain a resin compsn. excellent esp. in low-temp. impact resistance by mixing a specific grafted composite rubber with a grafted acrylic rubber in a specified wt. ratio.
CONSTITUTION: 5-90wt.% grafted composite rubber which is obtd. by grafting a vinyl monomer onto a composite rubber having a structure wherein a polyorganosiloxane component and a polyalkyl (meth) acrylate component are intertwined with each other and has a number-average particle size of 0.08-0.6μm is mixed with 95-10wt.% grafted acrylic rubber which is obtd. by grafting a vinyl monomer onto a polyalkyl (meth)acrylate and has a number-average particle size of 0.08-0.6μm under such a condition that the number-average particle size of the former copolymer is larger than that of the latter, giving the objective compsn.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-49313

(43)公開日 平成6年(1994)2月22日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 L 51/08	L L T	7142-4 J		
51/06	L K S	7142-4 J		
101/00	L S Y	7242-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 2(全 12 頁)

(21)出願番号	特願平4-204932	(71)出願人	000006035 三菱レイヨン株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番19号
(22)出願日	平成4年(1992)7月31日	(72)発明者	山本 直己 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社中央研究所内
		(72)発明者	柳ヶ瀬 昭 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社中央研究所内
		(72)発明者	岩崎 直史 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社中央研究所内
		(74)代理人	弁理士 田中 宏 (外1名)
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 耐衝撃性樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】耐衝撃性、特に、低温下での耐衝撃性に優れた熱可塑性樹脂組成物を提供する。

【構成】 (A) ポリオルガノシロキサン成分とポリアルキル(メタ)アクリレート成分とが相互に絡み合った構造の複合ゴムにビニル系单量体をグラフト重合した複合ゴムグラフト共重合体と、(B) ポリアルキル(メタ)アクリレートにビニル系单量体をグラフト重合したアクリルゴムグラフト共重合体とからなり、それぞれの数平均粒子径が0.08μmを超え0.6μm未満の範囲であり、且つ(A)の数平均粒子径が(B)の数平均粒子径より大きい耐衝撃性樹脂組成物。また、この耐衝撃性樹脂組成物と他の熱可塑性樹脂とからなる耐衝撃性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリオルガノシロキサン成分とポリアルキル(メタ)アクリレート成分とが分離出来ない様に相互に絡み合った構造を有した複合ゴムにビニル系単量体をグラフト重合した複合ゴムグラフト共重合体5～90重量%と、(B) ポリアルキル(メタ)アクリレートにビニル系単量体をグラフト重合したアクリルゴムグラフト共重合体95～10重量%とからなる樹脂組成物であって、上記複合ゴムグラフト共重合体及び上記アクリルゴムグラフト共重合体の数平均粒子径が0.08μmを超える0.6μm未満の範囲であり、且つ複合ゴムグラフト共重合体の数平均粒子径がアクリルゴムグラフト共重合体の数平均粒子径より大きいことを特徴とする耐衝撃性樹脂組成物。

【請求項2】 請求項1記載の耐衝撃性樹脂組成物5～90重量%と、(C) ポリビニル置換系樹脂、塩化ビニル系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂から選ばれた少なくとも一種の熱可塑性樹脂10～95重量%とからなる耐衝撃性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、優れた耐衝撃性を発現する耐衝撃性樹脂組成物に関する。更に詳しくは、ポリオルガノシロキサンとポリアルキル(メタ)アクリレートとからなる複合ゴムにビニル系単量体をグラフトさせたグラフト共重合体と、ポリアルキル(メタ)アクリレートにビニル系単量体をグラフト重合させたグラフト共重合体との混合物よりなる耐衝撃性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、種々の耐衝撃性樹脂が開発され、また耐衝撃性樹脂の性能を高めるために種々の努力が重ねられてきた。その中で、ゴム層のTg及び弾性率の低下に着目し、低いTgと低い弾性率とを合わせ持つポリオルガノシロキサンゴムが注目され、耐衝撃性樹脂のゴム源に利用することが検討されてきた。このような例は、特開昭61-138654号公報に公開されている。

【0003】 しかし、このポリオルガノシロキサンゴムをゴム源とする耐衝撃性樹脂は、ポリオルガノシロキサンに由来する艶消し様の悪い表面外観を有する。そこで、この表面外観を改良する為に、ポリオルガノシロキサンとポリアルキル(メタ)アクリレートとを複合ゴム化させ、これにビニル系単量体をグラフト重合させた複合ゴム系グラフト共重合体が特開昭63-69853号公報などに開示されている。また、ポリオルガノシロキサンとポリアルキル(メタ)アクリレートとを複合ゴム化させ、ビニル系重合体と配合して成る樹脂組成物が特

開平1-282239号公報に開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 ところが、これ等に開示されている複合ゴム系グラフト共重合体を耐衝撃性樹脂のゴム成分とした場合、耐衝撃性の発現が十分でなく、特に低温下での耐衝撃性の発現が十分でない難点があり、工業的価値の低いものであった。本発明は、低温下での耐衝撃性も良好な耐衝撃性樹脂を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、複合ゴム系グラフト共重合体について鋭意検討した結果、耐衝撃性グラフト共重合体をポリオルガノシロキサンとポリアルキル(メタ)アクリレートとから成る複合ゴムにビニル系重合体をグラフト重合した複合ゴムグラフト共重合体と、ポリアルキル(メタ)アクリレートにビニル系重合体をグラフト重合したアクリルゴムグラフト共重合体とを混合することにより、高い耐衝撃性を発現し、低温下での耐衝撃性も良好な樹脂組成物が得られることを見出し、またこの樹脂に各種熱可塑性樹脂を配合して耐衝撃性樹脂組成物が得られることを見出し、本発明に到達した。

【0006】 即ち、本発明は、(A) ポリオルガノシロキサン成分とポリアルキル(メタ)アクリレート成分とが分離出来ない様に相互に絡み合った構造を有した複合ゴムにビニル系単量体をグラフト重合した複合ゴムグラフト共重合体5～90重量%と、(B) ポリアルキル(メタ)アクリレートにビニル系単量体をグラフト重合したアクリルゴムグラフト共重合体95～10重量%とからなる樹脂組成物であって、上記複合ゴムグラフト共重合体及び上記アクリルゴムグラフト共重合体の数平均粒子径が0.08μmを超える0.6μm未満の範囲であり、且つ複合ゴムグラフト共重合体の数平均粒子径がアクリルゴムグラフト共重合体の数平均粒子径より大きいことを特徴とする耐衝撃性樹脂組成物である。また本発明は、この耐衝撃性樹脂組成物5～90重量%と、

(C) ポリビニル置換系樹脂、塩化ビニル系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂から選ばれた少なくとも一種の熱可塑性樹脂10～95重量%とからなる耐衝撃性樹脂組成物である。本発明について詳しく説明する。

【0007】 1. (A) 複合ゴムグラフト共重合体について。本発明において用いる複合ゴムグラフト共重合体は、ポリオルガノシロキサン成分とポリアルキル(メタ)アクリレート成分とが分離出来ない様に相互に絡み合った構造を有した複合ゴムに、ビニル系単量体をグラフト重合した複合ゴムグラフト共重合体である。

【0008】 上記のポリオルガノシロキサンは、ジアル

キルシロキサンと必要に応じてシロキサン系グラフト交差剤及び／又はシロキサン系架橋剤とから構成される。ジアルキルシロキサンとしては、3員環以上の各種のオルガノシロキサン系環状体が挙げられ、好ましく用いられるのは、3～6員環である。例えばヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン、トリメチルトリフェニルシクロトリシロキサン、テトラメチルテトラフェニルシクロテトラシロキサン、オクタフェニルシクロテトラシロキサン等が挙げられ、これらは単独で又は二種以上混合して用いられる。これらの使用量は、オルガノシロキサン系混合物中の50重量%以上、好ましくは70重量%以上である。

【0009】シロキサン系架橋剤としては、3官能性又は4官能性のシラン系架橋剤、例えばトリメトキシメチルシラン、トリエトキシフェニルシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-n-プロポキシシラン、テトラブロキシシラン等が用いられる。特に4官能性の架橋剤が好ましく、その中でもテトラエトキシシランが特に好ましい。架橋剤の使用量は、オルガノシロキサン系混合物のうち0～30重量%、好ましくは0～10重量%である。

【0010】シロキサン系グラフト交差剤としては、 β
 $\text{CH}_2=\text{CR}^2-\text{COO}- (\text{CH}_2)_p-\text{SiR}^1\text{O}_{(3-n)/2}$ (I-1)
 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{SiR}^1\text{O}_{(3-n)/2}$
 $\text{CH}_2=\text{CR}^2-\text{R}^3-\text{SiR}^1\text{O}_{(3-n)/2}$
 $\text{HS}- (\text{CH}_2)_p-\text{SiR}^1\text{O}_{(3-n)/2}$

(各式中R¹はメチル基、エチル基、プロピル基又はフェニル基を、R²は水素原子又はメチル基、R³はフェニル基、nは0、1又は2、pは1～6の数を示す。)

【0012】式(I-1)の単位を形成し得る(メタ)アクリロイルオキシシロキサンはグラフト効率が高いため有効なグラフト鎖を形成することが可能であり、耐衝撃性発現の点で有利である。グラフト交差剤の使用量はオルガノシロキサン系混合物中の0～10重量%であり好ましくは、0.1～5重量%である。

【0013】ジアルキルシロキサンとシロキサン系架橋剤及び／又はシロキサン系グラフト交差剤から成るポリオルガノシロキサンラテックスの作成には、重合開始剤である酸及び水と必要に応じて乳化剤が必要である。ここで添加する酸としては、ドデシルベンゼンスルホン酸、ラウリルスルホン酸、硫酸などの中から一種又は二種が併用して用いられる。乳化剤は、アニオン系乳化剤、例えばアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリルスルホン酸ナトリウム、スルホカク酸ナトリウム、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸エステルナトリウムなどの中から選ばれた乳化剤が使用される。特にアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリルスルホン酸ナトリウムなどのスルホン酸系の乳化

一メタクリロイルオキシエチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメトキシジメチルシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルエトキシジエチルシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルジエトキシメチルシラン等が挙げられ、これらはポリオルガノシロキサン中で下式(I-1)に示す単位を形成する。またテトラメチルテラビニルシクロテトラシロキサン等のビニルシロキサンが挙げられ、これらはポリオルガノシロキサン中で下式(I-2)に示す単位を形成する。またp-ビニルフェニルメチルジメトキシシラン、2-(p-ビニルフェニル)エチルメチルジメトキシシラン、3-(p-ビニルベンゾイロキシ)プロピルメチルジメトキシシラン等が挙げられ、これらはポリオルガノシロキサン中で下式(I-3)に示す単位を形成する。更に γ -メルカプトプロピルジメトキシメチルシラン、 γ -メルカプトプロピルメトキシジメチルシラン、 γ -メルカプトプロピルジエトキシメチルシランなどが挙げられ、これらはポリオルガノシロキサン中で下式(I-4)に示す単位を形成する。

【0011】

(I-1)

(I-2)

(I-3)

(I-4)

剤が好ましい。これらの酸と乳化剤の使用量は、オルガノシロキサン系混合物100部に対して、0.1～30部の範囲で使用される。0.1部未満では分散状態が不安定となり微小な粒子径の乳化状態を保てなくなる。また30部を超えると得られたポリオルガノシロキサンの乳化剤に起因する着色が甚だしくなり不都合である。

【0014】本発明のポリオルガノシロキサンは、高速回転による剪断力で微粒子化するホモミキサー、高圧発生機による噴出力で微粒子化するホモグナイザー等を使用し、オルガノシロキサン系の混合物と水をドデシルベンゼンスルホン酸等の酸や必要に応じて乳化剤を添加して乳化させ、ラテックスを加热重合させたのち、アルカリ性物質によりドデシルベンゼンスルホン酸等の酸を中和し、ポリオルガノシロキサンのラテックスとして得ることが出来る。

【0015】上記のごとくして製造したポリオルガノシロキサンラテックスに、アルキル(メタ)アクリレートとグラフト交差剤及び／又は架橋剤を重合させて複合ゴムを得る。アルキル(メタ)アクリレートとしては、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、n-ブロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等のアルキルアクリレート及

びヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-ラウリルメタクリレート等のアルキルメタクリレートが挙げられ、特にn-ブチルアクリレートの使用が好ましい。

【0016】架橋剤としては、例えばアリルメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート、1, 4-ブチレングリコールジメタクリレート等が挙げられる。また、グラフト交叉剤としては、例えばアリルメタクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート等が挙げられる。アリルメタクリレートは架橋剤としても用いることができる。これらの架橋剤、グラフト交叉剤は単独又は二種以上併用して用いられる。これら架橋剤及び/又はグラフト交叉剤の使用量は、ポリアルキル(メタ)アクリレート系ゴム成分中0. 1~20重量%、好ましくは0. 5~10重量%である。

【0017】中和されたポリオルガノシロキサンゴムのラテックス中へ上記アルキル(メタ)アクリレート及び架橋剤及び/又はグラフト交叉剤を添加し、通常のラジカル重合開始剤を作用させることによりポリオルガノシロキサンとポリアルキル(メタ)アクリレートとの複合ゴムが得られる。このアルキル(メタ)アクリレートの重合は通常のラジカル重合により行われる。ラジカル重合法としては、過酸化物を用いる方法、アゾ系開始剤を用いる方法、酸化剤・還元剤を組み合わせたレドックス系開始剤を用いる方法等がある。この中でレドックス系開始剤を用いる方法が好ましく、特に硫酸第一鉄・エチレンジアミン四酢酸ニナトリウム塩・ロンガリット・ヒドロパーオキサイドを組み合わせたスルホキシレート系開始剤が好ましい。

【0018】なお本発明の実施に際しては、このポリオルガノシロキサン系ゴムが、ジアルキルオルガノシロキサンとしてオクタメチルテトラシクロシロキサンを用い、シロキサン系架橋剤としてテトラエトキシシランを用い、シロキサン系グラフト交叉剤としてγ-メタクリロキシプロピルジメトキシメチルシランを用いて製造したゴムであり、また複合ゴム化させるポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分の主骨格がn-ブチルアクリレートの繰返し単位を有する複合ゴムが好ましく用いられる。

【0019】このようにして乳化重合により調整された複合ゴムは、ポリオルガノシロキサン成分とポリアルキル(メタ)アクリレート成分とが分離出来ない様に相互に絡み合った構造を有しており、ビニル系単量体とグラフト共重合可能である。この複合ゴムに、ビニル系単量体をグラフト重合させて複合ゴムグラフト共重合体を製造する。ビニル系単量体としては、スチレン、α-メチルスチレン、ビニルトルエン等の芳香族アルケニル化合物；メチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタ

リレート等のメタクリル酸エステル；メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート等のアクリル酸エステル；アクリロニトリルメタクリロニトリル等のシアン化ビニル化合物；グリシジルメタクリレート等のエポキシ基含有ビニル化合物；メタクリル酸などのカルボン酸基含有ビニル化合物などの各種ビニル系単量体が挙げられ、これらは単独で又は二種以上組み合わせて用いられる。

【0020】複合ゴムグラフト共重合体を得る際の上記複合ゴムと上記ビニル系単量体の割合は、得られるグラフト共重合体の重量を基準にして複合ゴム10~90重量%好ましくは15~60重量%であり、ビニル系単量体は10~90重量%、好ましくは40~85重量%である。ビニル系単量体が10重量%未満では樹脂中でのグラフト樹脂成分の分散が十分でなく、また90重量%を超えると耐衝撃強度発現性が低下するので好ましくない。複合ゴム系グラフト共重合体は、上記ビニル系単量体を複合ゴムラテックスに加え、ラジカル重合技術によって一段で、或いは多段で重合させて得られる。

【0021】2. (B) アクリルゴムグラフト共重合体について。本発明で用いられる(B)アクリルゴムグラフト共重合体は、ポリアルキル(メタ)アクリレートにビニル系単量体をグラフト重合したポリアルキル(メタ)アクリレートグラフト共重合体である。この共重合体は通常のグラフト共重合体の製造法で製造できる。すなわち、アルキル(メタ)アクリレート並びに架橋剤及び/又はグラフト交叉剤を配合し、通常のラジカル重合開始剤を作用させることによりポリアルキル(メタ)アクリレートを得、これにビニル系単量体をグラフト重合させることにより得ることができる。

【0022】上記のアルキル(メタ)アクリレートとしては、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、n-ブロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、及びヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、n-ラウリルメタクリレート等のアルキルメタクリレートが挙げられ、特にn-ブチルアクリレートの使用が好ましい。

【0023】上記の架橋剤としては、例えばアリルメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート、1, 4-ブチレングリコールジメタクリレート等が挙げられる。また、上記のグラフト交叉剤としては、例えばアリルメタクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート等が挙げられる。アリルメタクリレートは架橋剤としても用いることができる。これらの架橋剤及び/又はグラフト交叉剤は単独又は二種以上併用して用いられる。架橋剤及び/又はグラフト交叉剤の使用量は、ポリアルキル(メタ)アクリレート系ゴム成分中0. 1~2

0重量%、好ましくは0.5~10重量%である。

【0024】上記の如くして製造したポリアルキル(メタ)アクリレートゴムにグラフト重合させるビニル系单量体としては、ステレン、 α -メチルステレン、ビニルトルエン等の芳香族アルケニル化合物；メチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等のメタクリル酸エステル；メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート等のアクリル酸エステル；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル化合物；グリジルメタクリレート等のエポキシ基含有ビニル化合物；メタクリル酸などのカルボン酸基含有ビニル化合物などの各種ビニル系单量体が挙げられ、これらは単独で又は二種以上組み合わせて用いられる。

【0025】3. (A) 複合ゴムグラフト共重合体と(B) アクリルゴムグラフト共重合体の配合について。上記の如くしてグラフト重合を終了した(A) 複合ゴムグラフト共重合体ラテックスと(B) アクリルゴムグラフト共重合体ラッテックスとを混合し、このラテックス混合物を、塩化カルシウム又は硫酸アルミニウム等の金属塩を溶解した熱水中に投入し、塩析・凝固することにより、(A) 複合ゴムグラフト共重合体と(B) アクリルゴムグラフト共重合体の混合物を分離・回収することができる。この(A) 複合ゴムグラフト共重合体とアクリルゴムグラフト共重合体は、それらの数平均粒子径が0.08 μ mを超える0.6 μ m未満の範囲になるようになる。また、アクリルゴムグラフト共重合体の数平均粒子径は、(A) 複合ゴムグラフト共重合体の数平均粒子径より小さくなければならない。

【0026】耐衝撃性を最大限に發揮するには、材料の体積の変化を伴わない塑性変形によりエネルギーを吸収する変形と、クレーズなどの形で材料のみかけの体積の変化を伴うクレーズ変形によりエネルギーを吸収する変形とを材料内部で有効に形成させる必要がある。比較的小粒径のグラフトゴム粒子の存在によって、前者の塑性変形によるエネルギーの吸収が行われ、また比較的大きなグラフトゴム粒子によって、後者のクレーズ変形によるエネルギーの吸収が行われる。本発明の(A) 複合ゴムグラフト共重合体と(B) アクリルゴムグラフト共重合体は、この観点から選ばれたものであって、後者の数平均粒子径を前者の数平均粒子径より小さくすることによって、耐衝撃性に優れた樹脂組成物が得られる。

【0027】また、(A) 複合ゴムグラフト共重合体及び(B) アクリルゴムグラフト共重合体の数平均粒子径がそれぞれ0.6 μ mより大きくなると、耐衝撃性樹脂とした場合、顔料や染料の分散性が悪くなり実用に耐えなくなる。またこれらのグラフト共重合体の数平均粒子径がそれぞれ0.08 μ mより小さくなると、耐衝撃性樹脂の表面の硬度が低下し好ましくない。なお、粒子径の測定は、押出・成形によりゴムグラフト共重合体をポリメチルメタクリレートなどの樹脂中に分散させ、ルテ

ニウム酸などにより染色したのちミクロトームにより超薄切片を作成し、電子顕微鏡により写真撮影し、各粒子の長径と短径の平均から粒子の平均径を求め、250~300個の粒子の平均より数平均粒子径を求める方法で行う。

【0028】本発明では、(A) 複合ゴムグラフト共重合体と(B) アクリルゴムグラフト共重合体との配合比率は、幅広い範囲で耐衝撃性向上の効果が認められるが、特に、(A) 複合ゴムグラフト共重合体と(B) アクリルゴムグラフト共重合体との配合比率が5:95から90:10の範囲で混合する場合が好ましい。本発明の(A) 複合ゴムグラフト共重合体と(B) アクリルゴムグラフト共重合体とからなる耐衝撃性樹脂組成物は、通常の公知の混練機械によって押出し成形することが出来る。このような機械としては押出機、射出成形機、ブロー成形機、インフレーション成形機等が挙げられる。更にこの耐衝撃性樹脂組成物には、必要に応じて染顔料、安定剤、補強剤、ガラス繊維、充填剤、難燃剤等を配合し得る。

【0029】4. (C) 熱可塑性樹脂について。本発明の請求項2の発明で用いられる(C) 成分の熱可塑性樹脂は、ポリビニル置換系樹脂塩化ビニル系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂から選ばれた少なくとも一種の熱可塑性樹脂である。

【0030】上記のポリビニル置換系樹脂としては、芳香族アルケニル化合物、シアン化ビニル化合物及び(メタ)アクリル酸エステルからなる群から選ばれた少なくとも一種のビニル系单量体70~100重量%とこれらと共に重合可能な他のビニル系单量体0~30重量%を重合して得られる単独重合体又は共重合体である。この芳香族アルケニル化合物の具体例としてはステレン、 α -メチルステレン、ビニルトルエン等が挙げられ、シアン化ビニル化合物の具体例としてはアクリロニトリル、メタクリロニトリル等が挙げられ、(メタ)アクリル酸エステルの具体例としてはメチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、メチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリート等が挙げられる。これらは単独で又は二種以上組み合わせて用いられる。共重合可能な他のビニル系单量体は所望により用いられるものであり、その使用量はビニル系重合体中30重量%までである。共重合可能な他のビニル系单量体の具体例としてはエチレン、酢酸ビニル等が挙げられる。

【0031】塩化ビニル系樹脂は、塩化ビニル単独重合体及び塩化ビニルと共重合し得るビニル系单量体を多くとも50重量%以下含んだ塩化ビニル系共重合体である。この塩化ビニル系樹脂の重合度は、通常400~2500の範囲である。

【0032】ポリエステル樹脂は、ヒドロキシカルボン

酸の重総合物又はジカルボン酸と飽和ジオールとからの合成によって得られる線状の飽和ポリエステルである。ポリエステル樹脂の構成成分のうちジカルボン酸によって構成される部分は、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、セバシン酸などが挙げられる。飽和ジオールによって構成される部分は、エタンジオール、プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオールなどの中から選ばれる。このようなポリエステル系樹脂には、ポリエチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリヘキサメチレンテレフタレート及びこれらの共重合体などが含まれる。

【0033】ポリアミド樹脂は、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミンなどの脂肪族ジアミンやp-キシレンジアミンなどの芳香族ジアミンと、アジピン酸、スペリン酸、セバシン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸などの脂肪族や芳香族のジカルボン酸とから導かれるポリアミド樹脂： ϵ -カプロラクタム、 ω -ドデカラクタムなどのラクタム類から開環重合により得られるポリアミド樹脂である。ここで用いられるポリアミド樹脂の重合度は、特に限定されるものではないが、98重量%硫酸100m1にポリマー1gを溶解させた時の相対粘度が2.0~5.5の範囲内にあるポリアミド樹脂が好ましい。

【0034】ポリカーボネート樹脂は、ビスフェノール類とホスゲンあるいはジアリルカーボネートとを反応させて得られるものである。ビスフェノール類としては、ビス(ヒドロキシアリール)アルカンが好ましく、例えば2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジプロモフェニル)プロパンなどが挙げられる。これらビスフェノール類は、単独又は混合して使用される。ここで用いられるポリカーボート樹脂の重合度については特に限定されないが、極限粘度(塩化メチレン、20°C)が0.3~1.2程度のものが好ましい。

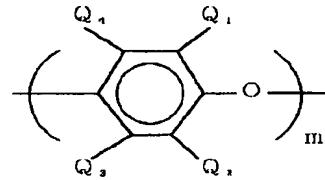
【0035】ポリアセタール樹脂は、オキシメチレン単位($-\text{CH}_2\text{O}-$)の繰返しによる重合体であり、ホルムアルデヒド、トリオキサンを単独重合させることによって得られる。ポリアセタール共重合体とは、オキシメチレン単位より成る連鎖中に、オキシアルキレン単位がランダムに挿入された構造を有する重合体である。ポリアセタール共重合体中のオキシアルキレン単位の挿入率は、オキシメチレン単位100モルに対して0.05~50モル、より好ましくは0.1~20モルである。オキシアルキレン単位の例としては、オキシエチレン単位、オキシプロピレン単位、オキシトリメチレン単位、オキシテトラメチレン単位、オキシブチレン単位、オキ

シフェニルエチレン単位等がある。これらのオキシエチレン単位の中でも、ポリアセタール組成物の性能を高めるのに好適な成分は、オキシメチレン単位及びオキシテトラメチレン単位の組み合わせである。

【0036】ポリフェニレンエーテル樹脂は、下記の式

【0037】

【化1】



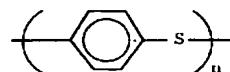
【0038】式中Q'~Q'は水素及び炭化水素からなる群からそれぞれ独立に選択され、mは30以上の数を示す。)で表される単独重合体又は共重合体である。かかるポリフェニレンエーテル樹脂の具体例としては、ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2, 6-ジエチル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2, 6-ジプロピル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-エチル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-プロピル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-プロピル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-プロピル-1, 4-フェニレン)エーテル、(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン)エーテル、(2, 3, 6-トリメチル-1, 4-フェニレン)エーテルとの共重合体、(2, 6-ジエチル-1, 4-フェニレン)エーテルと(2, 3, 6-トリメチル-1, 4-フェニレン)エーテルとの共重合体、(2, 3, 6-トリメチル-1, 4-フェニレン)エーテルとの共重合体、(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン)エーテルとの共重合体、(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン)エーテルと(2, 3, 6-トリエチル-1, 4-フェニレン)エーテルとの共重合体等が挙げられる。特にポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン)エーテル、及び、(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン)エーテルと(2, 3, 6-トリメチル-1, 4-フェニレン)エーテルとの共重合体が好ましく、さらに好ましくはポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン)エーテルである。これらポリフェニレンエーテル樹脂はあらゆる配向比率でポリスチレン樹脂に対して相溶性を有する。

【0039】本発明において用いられるポリフェニレンエーテル樹脂の重合度は特に制限されるものではないが、25°Cクロロホルム溶媒下においての還元粘度が0.3~0.7d1/gのものが好ましく用いられる。0.3d1/g未満の還元粘度のものでは熱安定性が悪くなる傾向があり、また0.7d1/gを越える還元粘度のものでは成形性が損なわれる傾向がある。これらのポリフェニレンエーテル樹脂は単独で又は2種以上混合して用いられる。

【0040】また、ポリフェニレンサルファイド樹脂は、下記の繰返し単位：

【0041】

【化2】



【0042】を有する重合体で、重合度が100～400のものが好ましい。このポリフェニレンサルファイド樹脂は、p-ジクロロベンゼンと硫化ナトリウムを出発原料として重合できる。

【0043】上記の(C)成分の熱可塑性樹脂は、(A)複合ゴムグラフト共重合体と(B)アクリルゴムグラフト共重合体とからなる耐衝撃性樹脂組成物5～90重量%に対して、10～95重量%の割合で配合する。10重量%未満では、添加される熱可塑性樹脂の量が少ないと、満足な成形性が得られない。また、(C)成分の量が95重量%を越えると、添加される複ゴム系グラフト共重合体の量が少ないと、耐衝撃性が向上せず使用に堪えない。

【0044】この(A)複合ゴムグラフト共重合体と(B)アクリルゴムグラフト共重合体とからなる耐衝撃性樹脂組成物及び(C)熱可塑性樹脂からなる樹脂組成物は、耐衝撃性に優れており、通常の公知の混練機械によって押出成形することができる。このような機械としては押出機、射出成形機、ブロー成形機、インフレーション成形機等が挙げられる。更に、この樹脂組成物には、必要に応じて染顔料、安定剤、補強剤、ガラス織維、充填剤、難燃剤等を配合し得る。

【0045】本発明の好ましい実施態様は次ぎのとおりである。

1. 複合ゴムが、ジアルキルシロキサンと所望によりグラフト交叉剤及び/又は架橋剤とを用い乳化重合により得られたポリオルガノシロキサン成分と、アルキル(メタ)アクリレートとグラフト交叉剤及び/又は架橋剤を重合させて得られたポリアルキル(メタ)アクリレート成分とからなる請求項1又は請求項2記載の耐衝撃性樹脂組成物。

2. ポリオルガノシロキサン成分の主骨格がジメチルシロキサンの繰返し単位を有し、ポリアルキル(メタ)アクリレート成分の主骨格がn-ブチルアクリレートの繰返し単位を有する請求項1又は請求項2記載の耐衝撃性樹脂組成物。

【0046】

【実施例】以下参考例、実施例により本発明を説明する。なお、参考例、実施例中「部」及び「%」は、特に断らない限り「重量部」「重量%」を意味する。なお、アイソット衝撃強度の測定は、ASTM D-256の方法に準拠した。

【0047】参考例1

テトラエトキシシラン2部、γ-メタクリロイロキシプロピルジメトキシメチルシラン0.5部及びオクタメチ

ルシクロテトラシロキサン97.5部を混合しシロキサン混合物100部を得た。これにドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.67部、ドデシルベンゼンスルホン酸0.67部を溶解した蒸留水300部を添加し、ホモミキサーにて10,000 rpmで2分間攪拌した後ホモゲナイザーを300Kg/cm²の圧力で2回通し、安定な予備混合オルガノシロキサンラテックスを得た。冷却コンデンサーを備えたセパラブルフラスコに、このラテックスを入れラテックスを85℃に加熱し、3時間この温度を維持した後冷却した。

【0048】得られたラテックスを室温で12時間保持した後、苛性ソーダ水溶液で中和しポリジメチルシロキサンラテックス-1を得た。このラテックスを170℃で30分間乾燥した後の固形分は、21.8wt%であった。また、得られたラテックスをイソプロパノール中に滴下し凝固・乾燥したポリジメチルシロキサンについて、23℃、48時間でのトルエン溶媒下での膨潤度・ゲル含量を測定したところ、それぞれ19.8%及び86.3%であった。更に、得られたラテックスの数平均粒子径を求めたところ0.21μmであった。

【0049】この様にして得たポリオルガノシロキサンラテックス-1の11.5部を、セパラブルフラスコに採取し、蒸留水200部を添加混合したのち、ブチルアクリレート22.05部、アリルメタクリレート0.45部、キュメンヒドロパーオキサイド0.08部を混合してポリオルガノシロキサンラテックス中に添加した。このセパラブルフラスコに窒素気流を通じることにより窒素置換を行い、60℃まで昇温した。液温が60℃となった時点で硫酸第一鉄0.003部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩0.009部、ロンガリット0.4部を蒸留水10部に溶解させた水溶液を添加しラジカル重合を開始せしめた。ブチルアクリレート混合液の重合により液温は68℃まで上昇した。1時間この状態を維持し、ブチルアクリレートの重合を完結させポリオルガノシロキサンとブチルアクリレートとの複合ゴムを得た。

【0050】液温が60℃に低下したのちアクリロニトリル11.25部、スチレン26.25部、キュメンヒドロパーオキサイド0.1部の混合液を2時間にわたって滴下し重合した。滴下終了後60℃の温度を1時間保持したのち、再びアクリロニトリル11.25部、スチレン26.25部、n-オクチルメルカプタン0.03部、キュメンヒドロパーオキサイド0.1部の混合液を2時間にわたって滴下し重合した。60℃の温度を2時間保持したのち、冷却し、ポリジメチルシロキサンとポリブチルアクリレートとからなる複合ゴムにアクリロニトリル-スチレン共重合体をグラフト重合させた複合ゴム系グラフト共重合体ラテックスF-1を得た。複合ゴム系グラフト共重合体の粒子の状態を、透過型電子顕微鏡により測定した。本参考例の複合ゴム系グラフト共重

合体の数平均粒子径は、0. 21 μm であった。

【0051】参考例2～4

参考例1において作成したポリジメチルシロキサンラテックス-1を使用し、ポリオルガノシロキサンとポリブチルアクリレートとの量比のみが異なる複合ゴム系グラフト共重合体を作成した。仕込み量比を表1に示す。複合ゴムを作成したのちアクリロニトリルースチレン共重

合体を参考例1と同様の条件でグラフト重合し複合ゴム系グラフト共重合体F-2～F-4を作成した。これらのグラフト共重合体について、透過型電子顕微鏡による観察を実施し数平均粒子径を測定した。結果を表1に示す。

【0052】

【表1】

複合ゴム系グラフト共重合体 名称		参考例2	参考例3	参考例4
組成部	ポリオルガノシロキサン ラテックス-1	45.87	17.20	5.73
	ブチルアクリレート	14.70	20.83	23.28
	アリルメタクリレート	0.30	0.42	0.48
キュメンヒドロパーオキサイド		0.08	0.08	0.08
電子顕微鏡観察結果 (数平均粒子径 μm)		0.16	0.19	0.20

【0053】参考例5

セパラブルフラスコに蒸留水209部を採取しドデシルベンセンスルホン酸ナトリウム0.5部を溶解させ、窒素気流を通じ窒素置換を行った後、60℃まで昇温し、液温が60℃となった時点での硫酸第一鉄0.003部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩0.009部、ロンガリット0.4部を蒸留水10部に溶解させた水溶液を添加しラジカル重合を開始せめた。ブチルアクリレート混合液の重合により液温は68℃まで上昇した。1時間この状態を維持し、ブチルアクリレートの重合を完結させポリオルガノシロキサンとブチルアクリレートとの複合ゴムを得た。

セパラブルフラスコに蒸留水209部を採取しドデシルベンセンスルホン酸ナトリウム0.5部を溶解させ、窒素気流を通じ窒素置換を行った後、60℃まで昇温し、液温が60℃となった時点での硫酸第一鉄0.003部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩0.009部、ロンガリット0.4部を蒸留水10部に溶解させた水溶液を添加した後、ブチルアクリレート24.8部、アリルメタクリレート0.2部、キュメンヒドロパーオキサイド0.1部を混合して乳化剤水溶液中に1時間にわたって滴下しラジカル重合を開始せめた。ブチルアクリレート混合液の重合により液温は65℃まで上昇した。1時間この状態を維持し、ブチルアクリレートの重合を完結させた後、アクリロニトリル11.25部、スチレン26.25部、キュメンヒドロパーオキサイド0.1部の混合液を2時間にわたって滴下し重合した。滴下終了後60℃の温度を1時間保持したのち、再びアクリロニトリル11.25部、スチレン26.25部、n-オクチルメルカプタン0.03部、キュメンヒドロパーオキサイド0.1部の混合液を2時間にわたって滴下し重合した。60℃の温度を2時間保持したのち、冷却しポリブチルアクリレートグラフト共重合体F-5を得た。

【0054】参考例6

参考例1で得たポリオルガノシロキサンラテックス-1を45.9部セパラブルフラスコに採取し、蒸留水200部を添加混合したのち、ブチルアクリレート73.5部、アリルメタクリレート1.5部、キュメンヒドロパーオキサイド0.3部を混合してポリオルガノシロキサンラテックス中に添加した。このセパラブルフラスコに窒素気流を通じることにより窒素置換を行い、60℃まで昇温した。液温が60℃となった時点での硫酸第一鉄

0.003部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩0.009部、ロンガリット0.4部を蒸留水10部に溶解させた水溶液を添加しラジカル重合を開始せめた。ブチルアクリレート混合液の重合により液温は68℃まで上昇した。1時間この状態を維持し、ブチルアクリレートの重合を完結させポリオルガノシロキサンとブチルアクリレートとの複合ゴムを得た。

【0055】液温が60℃に低下したのちメチルメタクリレート15部、キュメンヒドロパーオキサイド0.1部の混合液を2時間にわたって滴下し重合した。滴下終了後60℃の温度を1時間保持したのち冷却し、ポリジメチルシロキサンとポリブチルアクリレートとから成る複合ゴムにメチルメタクリレート共重合体をグラフト重合させた複合ゴム系グラフト共重合体ラテックスF-6を得た。複合ゴム系グラフト共重合体の粒子の状態を、透過型電子顕微鏡により測定した。本参考例の複合ゴム系グラフト共重合体の数平均粒子径は、0.22 μm であった。

【0056】参考例7～8

参考例1において作成したポリジメチルシロキサンラテックス-1を使用し、ポリオルガノシロキサンとポリブチルアクリレートとの量比のみが異なる複合ゴム系グラフト共重合体を作成した。仕込み量比を表2に示す。複合ゴムを作成したのちメチルメタクリレート共重合体を参考例6と同様の条件でグラフト重合し複合ゴム系グラフト共重合体F-7～F-8を作成した。これらのグラフト共重合体について、透過型電子顕微鏡による観察を実施し数平均粒子径を測定した。結果を表2に示す。

【0057】

【表2】

		参考例 7	参考例 8
複合ゴム系グラフト共重合体 名称		F - 7	F - 8
組 成 (部)	ポリオルガノシロキサン ラテックス-1	1 8 3 . 4 9	9 1 . 7 4
	ブチルアクリレート アリルメタクリレート キュメンヒドロパー-オキサイド	4 4 . 1 0 0 . 9 0 0 . 1 8	6 3 . 7 0 1 . 3 0 0 . 2 6
電子顕微鏡観察結果 (数平均粒子径 μ m)		0 . 1 7	0 . 1 8

【0058】参考例9

セパラブルフラスコに蒸留水209部を採取しドデシルベンセンスルホン酸ナトリウム0.5部を溶解させ、窒素気流を通じ窒素置換を行った後、60°Cまで昇温し、液温が60°Cとなった時点で硫酸第一鉄0.003部・エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩0.009部、ロンガリット0.4部を蒸留水10部に溶解させた水溶液を添加した後、ブチルアクリレート83.3部、アリルメタクリレート1.7部、キュメンヒドロパー-オキサイド0.34部を混合して乳化剤水溶液中に1時間にわたって滴下しラジカル重合を開始せしめた。ブチルアクリレート混合液の重合により液温は72°Cまで上昇した。1時間この状態を維持し、ブチルアクリレートの重合を完結させた後、メチルメタクリレート15部、キュメンヒドロパー-オキサイド0.06部の混合液を1時間にわたって滴下し重合した。滴下終了後60°Cの温度を1時間保持したのち冷却し、ポリブチルアクリレートグラフト共重合体F-9を得た。数平均粒子径は0.11 μ mであった。

【0059】実施例1~8及び比較例1~2

参考例1~5で得られたラテックスを表3に示す割合で混合し、塩化カルシウム5部を溶解した200部の蒸留水中に、50°Cで滴下したのち90°Cまで昇温し凝固した。得られた凝固ポリマーを分離し乾燥し、(A)複合ゴムグラフト共重合体と(B)アクリルゴムグラフト共重合体とからなる耐衝撃性樹脂組成物を得た。この樹脂組成物を25mm ϕ 押出機により200°Cで試形しペレットとした。このペレットを射出成形機(東芝機械製IS30型)によりアイソット衝撃強度測定試験片及びロックウェル強度測定試験片を作成し、アイソット衝撃強度($Kg \cdot cm/cm$)及びロックウェル強度を測定した。測定結果を表3に示す。(A)複合ゴムグラフト共重合体と(B)アクリルゴムグラフト共重合体とを混合して用いた場合、耐衝撃性が向上することが分かる。

【0060】

【表3】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	比較例1	比較例2
ブレンジドラテックス (部)	F-1 50	F-2 50	F-3 50	F-4 50	F-1 30	F-1 20	F-2 70	F-3 80	F-1 95	F-1 100	F-1 100	-
	F-5 50	F-5 50	F-5 50	F-5 50	F-5 70	F-5 80	F-5 30	F-5 20	F-5 5	F-5 100	F-5 100	-
アイソット 衝撃強度	23°C	22	26	21	20	20	19	21	21	12	9	-
	-30°C	11	12	11	11	10	9	10	11	4	3	-
ロックウエル硬度 (Rスケール)												
	104	101	102	103	105	104	102	100	92	94		

【0061】実施例9～18及び比較例3～7

参考例6～9で得られたラテックスを使用し、表4に示すポリマー重量が得られる様にラテックスを秤量し、塩化カルシウム5部を溶解した200部の蒸留水中に50°Cで滴下したのち90°Cまで昇温し凝固したのち、分離、乾燥し、(A) 複合ゴムグラフト共重合体と(B) アクリルゴムグラフト共重合体とからなる耐衝撃性樹脂組成物を得た。

【0062】このようにして得られた耐衝撃性樹脂組成物と(C) 熱可塑性樹脂とを表4に示す割合で混合し、内径3.0m/mの二軸押出機で温度220～300°Cの範囲で溶融混練しペレットを作成した。このペレットを乾燥したのち射出成形機(住友重機(株)製プロマット165/85)にて、成形温度220～300°Cの成形温度でアイソット衝撃強度測定試験片を成形し、アイソット衝撃強度試験(1/4"ノッチ付き、Kg·cm/cm)を実施した。結果を表4に示す。

【0063】なお、実施例の(C)成分の熱可塑性樹脂としては、次のものを用いた。

ポリビニル系樹脂：アクリロニトリル含量が27重量%でクロロホルム中25°Cで測定したη_{sp}/Cが0.59d1/gのアクリロニトリルースチレン共重合体。

塩化ビニル樹脂：東亜合成化学(株)製、アロンTS700及び錫系熱安定剤

ポリエステル樹脂：三菱レイヨン(株)製、タフペットPBT N-1000

ポリアミド樹脂：三菱化成(株)製、ノバミッド1012C

ポリカーボネート樹脂：三菱化成(株)製、ノバレックス7025A

ポリアセタール樹脂：ポリプラスチック(株)製、ジュラコンM90

ポリフェニレンエーテル樹脂：クロロホルム中25°Cで測定したη_{sp}/Cが0.56d1/gのポリ(2,6ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル50重量%と200°Cでのメルトインデックスが30g/10分であるポリスチレン50重量%とを混合した樹脂。

ポリフェニレンサルファイド樹脂：トーブレン(株)製、トーブレンT-4

【0064】

【表4】

		実 施 例										比 較 例					
		9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	3	4	5	6	7	
グラ	F-6 (部)	20	-	-	10	10	10	10	10	10	10	-	-	-	-	14	
フト	F-7 (部)	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
共重	F-8 (部)	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
合体	F-9 (部)	10	10	10	5	5	5	5	5	5	5	30	15	15	15	1	
		ポリビニル系										-70					
		ポリ塩化ビニル										-85					
		ポリエステル										-85					
		ポリアミド										-85					
		ポリカーボネート										-85					
		ポリアセタール										-85					
		ポリフェニレンエーテル										-85					
		(部)ポリフェニレンサルファイド										-85					
		アイソット 23℃					19	23	22	129	88	82	65	31	26	21	15
		衝撃強度 -30℃					9	10	10	12	18	11	38	11	12	9	4
																	16

【0065】

【発明の効果】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、耐衝撃

性、特に、低温下での耐衝撃性に優れ、各種成形品の成形材料として極めて有用である。

フロントページの続き

(72)発明者 伊藤 公一
広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ
ン株式会社中央研究所内